

ОЦЕНКА ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОЦЕССА РАЗЛОЖЕНИЯ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА

М.В. Пятыгина

Казанский государственный энергетический университет

Проведение анализа технологической схемы позволяет учесть затраты электроэнергии и теплоты на процесс переработки твердого топлива, начиная с процесса подготовки и заканчивая получением энергетического газа для сжигания в ГТУ.

Оценка тепловой эффективности технологической схемы переработки твердого топлива проводится на основании составленных тепловых балансов для отдельных участков и системы в целом. Новизна подхода в том, что для получения значений тепловых потоков используется методика расчета теплоты химических реакций индивидуальных органических соединений, входящих в состав твердого топлива.

Разложение органической массы угля происходит благодаря реакциям с участием водорода, образовавшегося из испарившейся физически связанной влаги [1].

Для определения массы образующегося при выделении физически и гигроскопически связанной влаги водорода $m(\text{H}_2)$, участвующего в разложении угольной частицы по реакции $\text{C} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2$, необходимо найти массу углерода $m(\text{C})$ и массу влаги $m(\text{H}_2\text{O})$.

С точки зрения теплового баланса и кинетики, процесс образования водорода проходит в два этапа:

- испарение влаги с поверхности угольной частицы;
- взаимодействие испарившейся влаги с поверхностью угольной частицы с выделением водорода.

Так как в первую очередь испаряется физически связанная влага, тепловой баланс и кинетические параметры находим для нее.

Кинетические параметры процесса испарения физически связанной влаги находим из уравнения Аррениуса, предполагая, что реализуется чисто кинетический режим взаимодействия между компонентами:

$$k_{\text{исп}} = k_0 e^{\frac{E_{\text{исп}}}{RT_{\text{исп}}}}, \quad k_0 = \frac{N_{\text{H}_2\text{O}_{\text{физ}}}}{S_{\text{уг.ч.}}} \quad (1)$$

где $E_{\text{исп}}=14,4$ кДж/моль [2] – энергия активации процесса испарения влаги (сушки); $T_{\text{исп}}$ – температура начала процесса испарения влаги с поверхности угольной частицы, равная 120°C ; $N_{\text{H}_2\text{O}_{\text{физ}}} = \nu_{\text{H}_2\text{O}_{\text{физ}}} \cdot N_{\text{A}}$ – число молекул физически связанной влаги; $S_{\text{уг.ч.}} = S_{\text{пов.}} + S_{\text{пор}}$ – площадь поверхности угольной частицы, равная сумме поверхности угольной частицы и поверхности пор угольной частицы; $N_{\text{A}}=6,02 \cdot 10^{23}$ – постоянная Авогадро.

Кинетические параметры взаимодействия испарившейся влаги с поверхностью угольной частицы с выделением водорода можно найти аналогично

уравнению (1), где $E_1=181,4$ кДж/моль [2] – энергия активации процесса выделения водорода; T_1 – температура начала процесса выделения водорода в результате взаимодействия испарившейся влаги с поверхности угольной частицы, равная 300°C .

Затраты теплоты на испарение физически связанной влаги находим из уравнения

$$Q_{\text{H}_2\text{O}\phi} = q_{\text{исп}} \cdot m_{\text{H}_2\text{O}}^\phi \quad (2)$$

где $q_{\text{исп}}$ – теплота испарения влаги, которая определяется по справочным данным.

Теплота парогазовой смеси $H_{\text{ПГС}_{\text{уг.ч}}}$ равна сумме произведения массовой доли i -компонента ПГС на его теплоту сгорания; Дж/кг

$$H_{\text{ПГС}_{\text{уг.ч}}} = \sum \omega_i \cdot Q_{\text{H}_i}^p \quad (3)$$

Теплоту химических реакций $\Delta H_{\text{х.р.}}$ можно найти из уравнения

$$\Delta H_{\text{х.р.}} = \Delta H_{\text{уг.ч}} \cdot N_{\text{уг.ч}} \quad (4)$$

$$\Delta H_{\text{уг.ч}} = \sum H_{\text{х.р.}i}, \quad (5)$$

где $N_{\text{уг.ч.сл}} = \frac{V_{\text{н.сл}}}{V_{\text{уг.ч}}}$ – число угольных частиц в кипящем слое в аппарате;

$V_{\text{сл}} = F_{\text{сеч.ап.}} \cdot H_{\text{сл0}}$ – объем кипящего слоя, м^3 ; $\Delta H_{\text{уг.ч.}}$ – сумма тепловых эффектов реакций разложения угольной частицы, в том числе, испарения влаги и ее взаимодействия с поверхностью угольной частицы, Дж/кг.

Выход парогазовой смеси $\omega_{\text{ПГС}}$, кокса $\omega_{\text{к}}$ и i -го компонента ω_i находим исходя из времени пребывания частиц в слое $\tau_{\text{н}}$.

$$\omega_{\text{ПГС}} = \sum \omega_i \cdot 100 = \sum \frac{m_i}{m_{\text{уг.ч}}} \cdot 100, \% \quad (6)$$

$$\omega_{\text{к}} = \sum \frac{G_{\text{к}} - m_i}{m_{\text{уг.ч}}} \cdot 100, \% \quad (7)$$

где m_i зависит от агрегатного состояния образующихся веществ и относится либо к твердой фазе – коксу, либо к парообразной – парогазовой смеси.

Кинетику процесса и время разложения i -го компонента органической массы угольной частицы (взаимодействия водорода с ОМУ), и как следствие, время разложения всей угольной частицы определяем аналогично уравнению (1) из следующих зависимостей:

$$k_{0i} = \frac{N_i}{(S_{\text{пов.}} + S_{\text{пор}}) \chi_i} \quad (8)$$

$$\chi_i = \frac{m_i}{m_{\text{уг.ч.}}} \quad (9)$$

$$N_i = \frac{m(\text{H}_2)_i}{M(\text{H}_2)_i} \cdot N_A \quad (10)$$

$$m(\text{H}_2)_i = \nu(\text{H}_2)_i \frac{m(\text{H}_2)_{\text{физ}} + m(\text{H}_2)_{\text{гиг}}}{80} \quad (11)$$

где $(S_{\text{пов.}} + S_{\text{пор}})\chi_i$ - доля площади угольной частицы, приходящейся на i -ый компонент.

Процесс разложения включает два характеристических времени, определяемых в ходе расчета:

- время разложения по реакции $\text{C} + \text{H}_2\text{O} \uparrow \rightarrow \text{CO} \uparrow + \text{H}_2 \uparrow$:

$$\tau_{p1} = \frac{\nu(\text{H}_2)}{k_1^{\text{ОМУ}}} \quad (12)$$

- наибольшее время разложения i -го компонента угольной частицы:

$$\tau_{p\max} = \tau_{pi} = \frac{\nu(\text{H}_2)_i}{k_i^{\text{ОМУ}}} \leq \tau_{p1} \quad (13)$$

где ν_{H_2} , $\nu(\text{H}_2)_i$ - количество водорода, образовавшегося в результате взаимодействия физически связанной влаги с поверхностью угольной частицы и необходимого для разложения i -го компонента, соответственно; E_i – энергия активации [2] процесса выделения i -го компонента; $k_1^{\text{ОМУ}}$, $k_i^{\text{ОМУ}}$ - константы скорости реакций разложения ОМУ.

Для расчета времени образования компонентов и их количественного выхода используем следующие исходные данные:

1. расход топлива на пиролиз в аппарате-пиролизере. $G_{\text{тп}}=226,67$ кг/час=0,063 кг/с;
2. продолжительность процесса нагрева материала в кипящем слое $\tau_{\text{н}}=832$ с;
3. температура кипящего слоя $T_{\text{сл}}=800^\circ\text{C}=1073$ К.

Тогда константа равновесия i -того компонента $k_i^{\text{ОМУ}}$ будет равна:

$$k_i^{\text{ОМУ}} = k_{0i} e^{-E_i / RT_i} = k_{0i} e^{-E_i / RT_{\text{сл}}} \quad (14)$$

Время пиролиза (разложения) вычисляем по формуле

$$\tau_{\text{п}} = \tau_{p1} + \tau_{p\max} \quad (15)$$

Выводы:

Результаты расчетов времени разложения ОМУ применительно к угольной частице и к количеству угля, находящемуся в аппарате за время $\tau_{\text{н}}$ при разных температурах показали, что при высокой температуре (800°C) на образование большинства веществ необходимо несколько секунд. Разложение основной массы твердого топлива в аппарате происходит в следующем порядке: карбоновые кислоты - i -пропилфенолы – азотсодержащие – метилпроизводные ароматических углеводов – крезолы. В интервале времени $\tau_{\text{н}}$ не происходит

разложение дибензофурана, так как его константа скорости значительно ниже, чем у остальных компонентов ОМУ.

В результате расчетов времени разложения ОМУ в аппарате были выявлены следующие особенности. При нагреве до 500°C происходит распад карбоновых кислот, серосодержащего дибензосульфида и *i*-пропилфенола с выделением производных бензола (метил-, диметилтолуолы и т.п.), нафталина, фенола, а также компонентов горючего газа - оксида углерода, сероводорода, и небольшого количества воды, что говорит о возможности отведения образующихся продуктов на более ранних стадиях нагрева топлива (500°C) с целью экономии энергоресурсов для последующего разложения.

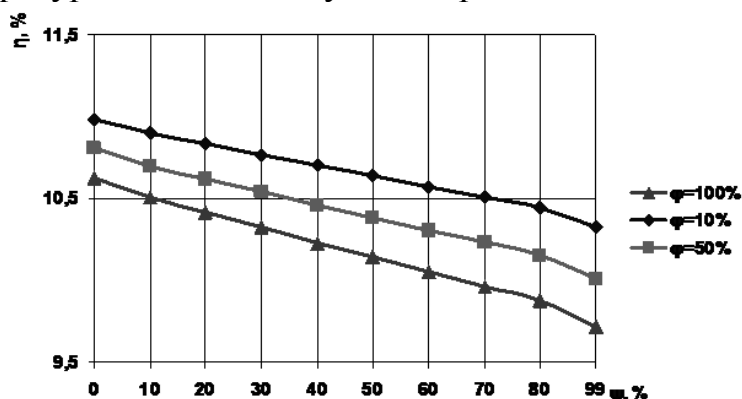


Рис. 1. Оценка влияния содержания влаги в топливе на тепловой КПД

На основе полученных данных было отмечено, что на тепловую эффективность процесса пиролиза в типовой схеме существенно влияют такие параметры как участие влаги топлива φ в процессе разложения, а также степень отвода парогазовой смеси ψ из аппарата (рис. 1). Значительно снижает тепловую эффективность отсутствие целенаправленного отвода продуктов и последующего использования их в данной схеме при обычной переработке твердого топлива. Негативное влияние на работу схемы оказывают загрязнение нафталином аппаратов, большие затраты воды на охлаждение парогазовой смеси и выделения из нее конденсата (смол), а из-за значительной разницы в температуре на выходе из реактора пиролиза (800°C) и охлаждения до 85°C в газосборнике тепловой КПД составляет 17% за счет компонентов тяжелой смолы.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Пятыгина М.В., Мингалеева Г.Р. Моделирование процесса образования продуктов термохимической переработки угля // Теплоэнергетика. №9. 2010. С. 67-70
2. Бойко Е.А., Пачковский С.В. Кинетическая модель термохимического превращения твердых органических топлив // Журнал прикладной химии. 2004. №9. - С. 1558-1567.

Научный руководитель: Г.Р. Мингалеева, д.т.н., зав. кафедрой Энергетическое машиностроение КГЭУ.